

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА И ЕГО ДВАЖДЫ ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. Г. Климович, А. Б. Крылов, Н. Н. Крук*

УДК 535.34+543.421/.422

Белорусский государственный технологический университет,
220006, Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmiikalai@yahoo.com

(Поступила 16 ноября 2020)

Исследована температурная зависимость электронных спектров поглощения и флуоресценции 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина в слабокислых водных растворах в интервале температур 288–333 К. Установлено, что при увеличении температуры возрастает доля молекул в форме свободного основания в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях за счет уменьшения доли молекул в дважды протонированной форме. Депротонирование вызвано смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла вследствие уменьшения $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ с ростом температуры. При температурах раствора >293 К разность $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) < 0$, при $T < 293$ К $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) > 0$. Установлено, что при $T > 293$ К энергия активации депротонирования в S_0 - и S_1 -состояниях $E_a = 5.0$ и 3.4 кДж/моль, при $T < 293$ К возрастает до 20.3 и 56.2 кДж/моль. Данные отличия объяснены различной специфической сольватацией тетрапиррольного макроцикла в основном S_0 - и нижнем возбужденном S_1 -состояниях из-за изменения соотношения двух форм воды. При высоких температурах доминирует так называемая форма А с разупорядоченными водородными связями, при понижении температуры доли форм А и В, характеризующейся наличием системы водородных связей, сравнимы. При высоких температурах предпочтительна стабилизация свободного основания порфирина, при низких — его дважды протонированной формы.

Ключевые слова: порфирин, термохромизм, кислотно-основное равновесие, энергия активации, сольватация.

The temperature dependence of the electronic absorption and fluorescence spectra of 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin in weakly acidic aqueous solutions was studied in the temperature range of 288–333 K. It was found that the fraction of molecules in the form of a free base in the ground (S_0) and lower excited singlet (S_1) states increases with the temperature increase, due to a decrease in the fraction of molecules in the doubly protonated form. Deprotonation is caused by a shift in the acid-base equilibrium in the macrocycle core due to a decrease in $pK_a(S_0)$ and $pK_a(S_1)$ with the temperature increase. At solution temperatures >293 K, the difference $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) < 0$, and at $T < 293$ K the value $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) > 0$. It was found that activation energy of deprotonation in the S_0 and S_1 states is $E_a = 5.0$ and 3.4 kJ/mol at $T > 293$ K; it increases to 20.3 and 56.2 kJ/mol at $T < 293$ K. These differences are explained by different specific solvation of the tetrapyrrole macrocycle in the ground S_0 and lower excited S_1 states due to a change in the proportion of two forms of water. At higher temperatures so-called form A with disordered hydrogen bonding dominates, and when temperature decreases the amounts of the form A and form B, possessing strongly ordered system of hydrogen bonding, are comparable. As a result the porphyrin free base stabilization prevails at high temperatures, whereas the doubly protonated form dominates at lower temperatures.

Keywords: porphyrin, thermochromism, acid-base equilibria, activation energy, solvation.

SPECTRAL MANIFESTATIONS OF SPECIFIC SOLVATION OF THE 5,10,15,20-TETRAKIS-(4-SULFONATOPHENYL)-PORPHYRIN AND ITS DOUBLY PROTONATED FORM IN WATER SOLUTIONS

P. G. Klimovich, A. B. Krylov, M. M. Kruk* (Belarusian State Technological University, Minsk, 220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmiikalai@yahoo.com)

Введение. Изучение влияния температуры на электронные спектры поглощения и люминесцентные свойства органических соединений представляет собой актуальное направление молекулярной спектроскопии, направленное на создание люминесцентных молекулярных термометров, оптических переключателей, управляемых тепловым воздействием, и температурных датчиков. В основе большинства известных термохромных эффектов, наблюдаемых у тетрапиррольных соединений, как правило, лежат явления, по которым их можно разделить на три группы.

В первой группе влияние температуры заключается в термическом заселении вышележащих электронных (электронно-колебательных) состояний, в результате которого в спектрах поглощения и/или флуоресценции проявляются новые переходы либо существенно изменяется их интенсивность. Энергетический зазор между такими состояниями может варьироваться в пределах от 1—100 [1—3] до 1000—3000 см^{-1} [4—7]. При малом энергетическом зазоре рост температуры приводит к заселению вышележащих подуровней мультиплетов [1—3] состояний, сформированных в результате снятия вырождения из-за снижения молекулярной симметрии по механизму Яна—Теллера [2]. При энергетических зазорах $\geq 10^3 \text{ см}^{-1}$ происходит заселение либо высоколежащих уровней в прогрессии вибронных состояний [4], либо новых электронных состояний [5]. К этой группе явлений следует отнести спектральные проявления стабилизации/дестабилизации состояний с переносом заряда, которые формируются в результате периферического замещения тетрапиррольного макроцикла группами, обладающими сильными электронодонорными или электроноакцепторными свойствами [6, 7].

В основе второй группы термохромных эффектов лежит конформационная лабильность тетрапиррольных соединений и супрамолекулярных систем на их основе. В случае, когда могут формироваться несколько стабильных конформеров, их относительные концентрации (т. е. равновесие между ними) можно изменить путем варьирования температуры, сообщив энергию, необходимую для преодоления потенциального барьера, разделяющего конформеры [8—14]. В таких системах конформационные превращения могут представлять собой как перемещение одного протона в ядре макроцикла — NH-таутомеризацию [8—12], так и движение больших молекулярных фрагментов относительно друг друга (в пределе — поворот двух макроциклов в димерной молекуле [13, 14]). В зависимости от высоты потенциального барьера термохромные явления могут наблюдаться и в основном, и в возбужденном(ых) состоянии(ях) молекулы, или только в одном из них [11, 12].

К третьей группе термохромных эффектов относятся межмолекулярные взаимодействия, которые способны влиять на электронную структуру молекулы. Данные явления, как правило, обратимы и включают в себя димеризацию, кислотно-основные равновесия в ядре и на периферии тетрапиррольного макроцикла, специфическую сольватацию ядра макроцикла (в первую очередь образование межмолекулярных водородных связей) и ионизирующихся групп периферических заместителей [10, 15—17]. Так, обнаружены изменения электронных спектров поглощения 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в подкисленных неорганическими кислотами водных растворах, содержащих Тритон X-100 [15]. Термохромизм предложено объяснить температурной зависимостью коэффициента распределения молекул порфирина между водной фазой, в которой молекулы порфирина находятся в виде дважды протонированной формы, и объемом внутри мицеллы, сформированной молекулами детергента, в котором стабилизируется свободное основание. Для ряда 5,10,15,20-тетра-арилпорфиринов, замещенных в *para*-положениях фенильных колец группами с сильной электронодонорной способностью ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), обнаружены термохромные эффекты при переходе от комнатной температуры к 77 К [16], которые объяснены существованием двух явлений: увеличением вероятности образования межмолекулярных водородных связей между полярными группами фенильных заместителей и молекулами растворителя с понижением температуры (5,10,15,20-тетра-(*n*- NH_2 -фенил)-порфирин) и смещением кислотно-основного равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой в сторону образования протонированных продуктов с понижением температуры (5,10,15,20-тетра-(*n*- OH -фенил)-порфирин). Термохромизм семейства свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов в этанольных растворах обусловлен специфическими эффектами сольватации ядра макроцикла, возникающими из-за температурной зависимости диэлектрической проницаемости этанола [17]. Показано, что термохромные эффекты определяются основностью пиррольных атомов азота, которая зависит от архитектуры периферического замещения макроцикла.

Термохромные явления последнего типа вызывают наибольший интерес, так как, с одной стороны, предоставляют возможность реализовать существенные спектральные изменения посредством относительно небольших температурных воздействий, а с другой — позволяют изучать особенности молекулярной структуры и физико-химических свойств сольватных оболочек молекул в растворах,

Используя термохромные соединения как молекулярные зонды. В настоящей работе методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы температурные зависимости кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла водорастворимого 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях (рис. 1). Изучено поведение $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ при изменении температуры раствора в диапазоне 288—333 К. Проанализированы роль специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла и изменения полярности водного раствора в кислотно-основных равновесиях в основном S_0 - и нижнем возбужденном синглетном S_1 -состояниях.

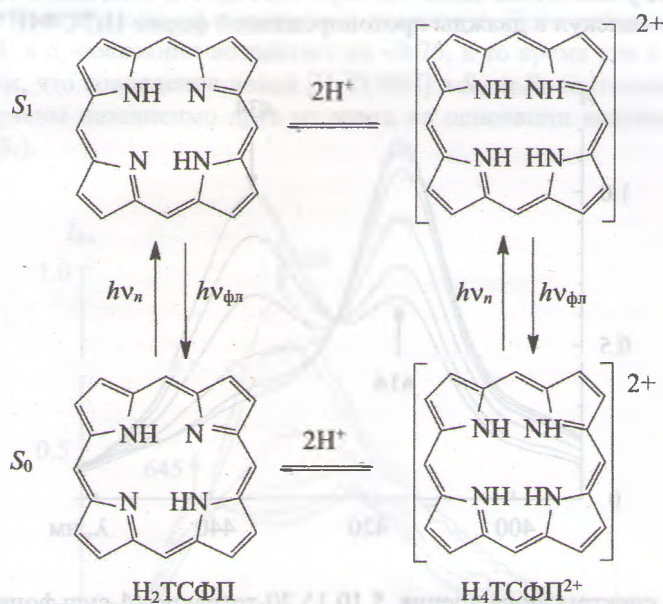


Рис. 1. Схема кислотно-основных равновесий 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина в основном S_0 - и нижнем возбужденном синглетном S_1 -состояниях; заместители в мезо-положениях макроцикла не показаны

Материалы и методы. Объект исследования — тетранатриевая соль 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина (свободное основание H_2TSP , дважды протонированная форма H_4TSP^{2+}) фирмы Aldrich (США) без дополнительной очистки. Бидистиллированную воду получали перегонкой по стандартным методикам. Эксперименты выполнены в кварцевых кюветках 1×1 см (Hellma, Германия), которые помещались в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра. При измерении температурных зависимостей спектров поглощения и флуоресценции проверялось, чтобы наблюдаемые спектральные изменения были полностью обратимы, т. е. при охлаждении нагретых растворов до исходной температуры спектры приобретали первоначальный вид. Концентрация порфирина в растворах не превышала $3 \cdot 10^{-6}$ М и определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [18]. При данных концентрациях молекулы порфирина в водном растворе находятся в мономерной форме и агрегационные эффекты исключены [18]. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуорометре CM 2203 ("Солар", Беларусь). Квантовый выход флуоресценции Φ_{fl} растворов, содержащих молекулы H_2TSP и H_4TSP^{2+} в неизвестном соотношении, определяли относительным методом с использованием $\Phi_{fl}^0 = 0.058$ для H_2TSP и $\Phi_{fl}^0 = 0.13$ для H_4TSP^{2+} в качестве эталонных [18]. Диэлектрические проницаемости воды при различных температурах взяты из [19, 20].

Результаты и их обсуждение. Для наблюдения термохромных явлений, обусловленных влиянием температуры на кислотно-основное равновесие, рабочие растворы должны содержать молекулы исследуемого соединения в двух формах, находящихся в равновесии [17]. В случае водного раствора порфирина это означает, что для основности макроцикла и pH раствора должно выполняться условие $|pK_a(S_0) - pH| < 1$. Для равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой $H_2TSP + 2H^+ \leftrightarrow H_4TSP^{2+}$ при температуре 295 ± 2 К значение $pK_a(S_0)$, усредненное

по данным [18, 21], равно 4.78. Для приготовления рабочего раствора к 3 мл дистиллированной воды добавляли 5 мкл разбавленного раствора монофторуксусной кислоты. В приготовленном растворе (рН 4.68) при $T = 293$ К доля молекул $H_2TCФП$ в основном электронном состоянии S_0 составляла 0.38. Доля молекул $H_2TCФП$ рассчитана на основании известных коэффициентов экстинкции в максимумах полосы $Sore$ для свободного основания (414 нм) и дважды протонированной формы (434 нм). Долей монопротонированных молекул пренебрегали вследствие ее малости у порфиринов, замещенных по *мезо*-положениям арильными фрагментами, которые не содержат стерически объемных групп в *орто*-положениях арильного кольца [22, 23]. При увеличении/уменьшении температуры раствора наблюдается увеличение/уменьшение доли молекул свободного основания $H_2TCФП$ за счет уменьшения/увеличения доли молекул в дважды протонированной форме $H_4TCФП^{2+}$ (рис. 2, табл. 1).

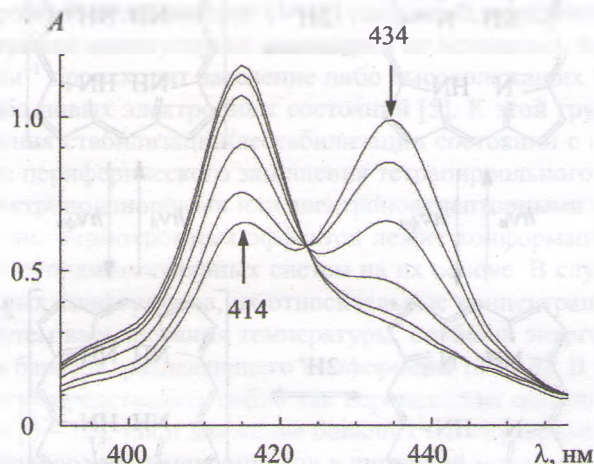


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина в области полосы $Sore$ в водном растворе в диапазоне температур 288—328 К; здесь и на рис. 3, 4 стрелками указано направление изменений при увеличении температуры

Таблица 1. Доля свободного основания 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина, квантовый выход флуоресценции и значения pK_a в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях в водном растворе при различных температурах

T, К	[$H_2TCФП$]		$\Phi_{фл}$	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$	ϵ
	S_0	S_1				
288	0.28	0.25	0.112	4.88	4.92	81.7
293	0.38	0.38	0.102	4.78*	4.78	80.0
303	0.59	0.69	0.080	4.64	4.59	76.2
313	0.70	0.81	0.070	4.49	4.31	72.8
323	0.78	0.91	0.064	4.40	4.17	69.8
333	0.81	0.95	0.062	4.36	4.06	66.5

Примечание. Доля молекул в дважды протонированной форме [$H_4TCФП^{2+}$] не приводится, так как она однозначно связана с долей молекул свободного основания как $1 - [H_2TCФП]$;

* Усредненное значение литературных данных при 295 ± 2 К взято как эталонное.

Спектры флуоресценции растворов (рис. 3) измерены на $\lambda_{возб} = 424$ и 570 нм, соответствующих изобестическим точкам в спектрах свободного основания $H_2TCФП$ и дважды протонированной формы $H_4TCФП^{2+}$. Полученные серии спектров обнаруживают одинаковую трансформацию при изменении температуры, поэтому для анализа выбрана серия спектров с лучшим отношением сигнал/шум ($\lambda_{возб} = 424$ нм). Доли молекул свободного основания [$H_2TCФП$] и дважды протонированной формы [$H_4TCФП^{2+}$] = $1 - [H_2TCФП]$ в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии рассчитывали из ба-

ланского уравнения с использованием измеренного квантового выхода флуоресценции раствора $\Phi_{\text{фл}}$ при различных температурах:

$$\Phi_{\text{фл}} = [\text{H}_2\text{ТСФП}] \Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_2\text{ТСФП}) + (1 - [\text{H}_2\text{ТСФП}]) \Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}), \quad (1)$$

где $\Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_2\text{ТСФП})$ и $\Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+})$ — квантовые выходы флуоресценции соответствующих форм.

Сопоставление представленных в табл. 1 долей молекул $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ и $[\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}]$ в S_0 - и S_1 -состояниях показывает, что температурные зависимости в целом аналогичны — рост температуры сопровождается депротонированием порфирина и увеличением доли молекул свободного основания в растворе. Однако необходимо отметить бо́льший размах изменений $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ и $[\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}]$ в S_1 -состоянии во всем исследуемом температурном диапазоне. Действительно, при переходе от 288 к 333 К доля $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ в S_1 -состоянии возрастает на ~ 0.75 , в то время как в основном S_0 -состоянии только на 0.53. Отметим, что совпадение долей $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ в S_0 - и S_1 -состояниях при 293 К случайно, так как величины получены независимо друг от друга на основании анализа спектров поглощения (S_0) и флуоресценции (S_1).

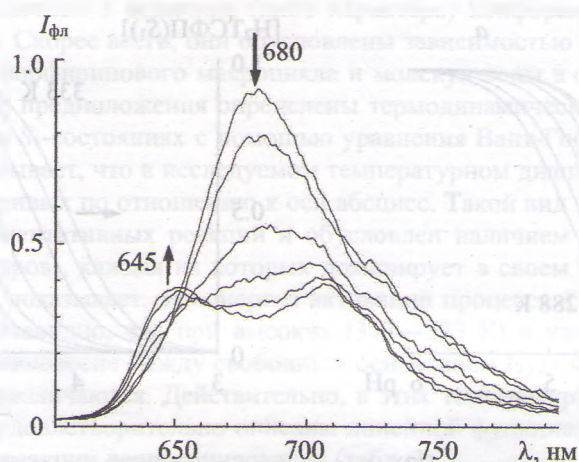


Рис. 3. Спектры флуоресценции 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфатофенил)-порфирина в водном растворе в диапазоне температур 288—328 К, $\lambda_{\text{возб}} = 424$ нм

Увеличение доли молекул свободного основания с ростом температуры указывает на сдвиги кислотно-основного равновесия, обусловленные уменьшением $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$. Для их определения по уравнению Хендерсона—Хассельбалха рассчитаны теоретические сигмоидальные кривые титрования для каждой температуры [24]:

$$x = x_{\text{мин}} + (x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}) \frac{10^{n(\text{pH}-pK_a)}}{1 + 10^{n(\text{pH}-pK_a)}}, \quad (2)$$

где x , $x_{\text{мин}}$ и $x_{\text{макс}}$ — текущее (при данном pH), минимальное и максимальное значения доли молекул свободного основания соответственно; n — индекс Хилла, описывающий кооперативность депротонирования [18]. По величине $pK_a(S_0)$ при 293 К рассчитана сигмоидальная кривая титрования для данной температуры. Полагая, что индекс Хилла не зависит от температуры, сигмоидальные кривые и соответствующие значения pK_a при других температурах получаем простым сдвигом кривой вдоль оси pH так, чтобы рассчитанная доля молекул свободного основания $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ совпадала с сигмоидальной кривой (рис. 4, а). Аналогично определяем $pK_a(S_1)$ (рис. 4, б). Полученные значения $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ приведены в табл. 1.

Почти вдвое больше изменяется величина $pK_a(S_1)$ по сравнению с $pK_a(S_0)$ в одном и том же температурном диапазоне, что указывает на ощутимые различия в сольватации S_0 - и S_1 -состояний. На основании значительного увеличения стоксова сдвига $\Delta\lambda_{\text{ст}}$ дважды протонированной формы $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}$ (702 см^{-1}) по сравнению со свободным основанием $\text{H}_2\text{ТСФП}$ (220 см^{-1}) следует предположить наличие у нее существенной конформационной релаксации в S_1 -состоянии. Таким образом, если амплитуда отклонения макроциклических атомов от средней плоскости макроцикла в S_1 -состоя-

нии возрастает, атомы азота пиррольных колец седлообразно искаженного макроцикла дважды протонированной формы $H_4TCФП^{2+}$ становятся еще более доступны для взаимодействий с молекулами воды [25]. Увеличение доступности пиррольных протонов для молекул воды способствует большим изменениям кислотно-основного равновесия по сравнению с основным состоянием (см. табл. 1). Число молекул растворителя в первой координационной сфере определяет стехиометрию сольватации и соотносится с диэлектрической проницаемостью растворителя [26]. Ранее было установлено [17], что температурная зависимость депротонирования свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов в этанольных растворах обусловлена процессами специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла. Показано, что влияние температуры раствора опосредовано зависимостью диэлектрической проницаемости растворителя от температуры. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости у воды выражена сильнее, чем у этанола: при росте температуры от 288 до 333 К величина ϵ снижается с 81.7 до 66.5 по линейному закону [19, 20]. Поэтому изменение свободной энергии сольватации ΔG_s , которая, согласно модели Борна, явно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя [27], должно быть значительным.

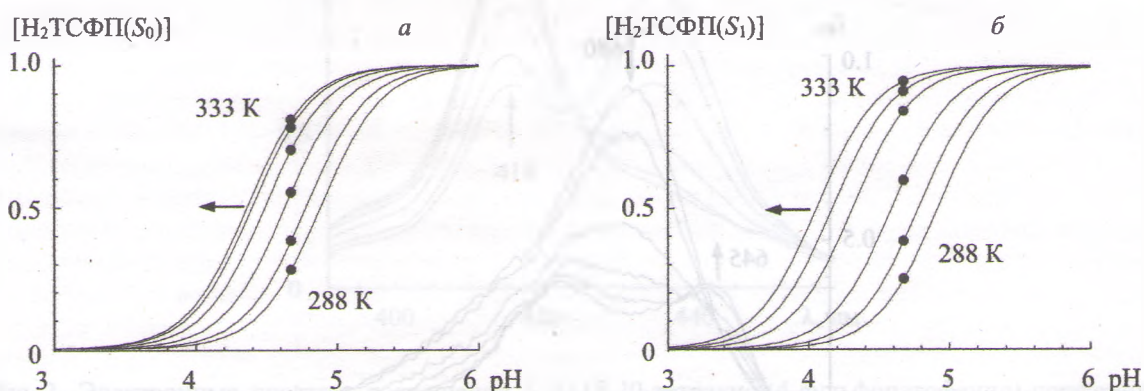


Рис. 4. Рассчитанные по уравнению (2) теоретические кривые титрования при различных температурах для основного S_0 - (а) и для нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояний (б); точки — измеренная доля молекул свободного основания $[H_2TCФП]$ в растворе

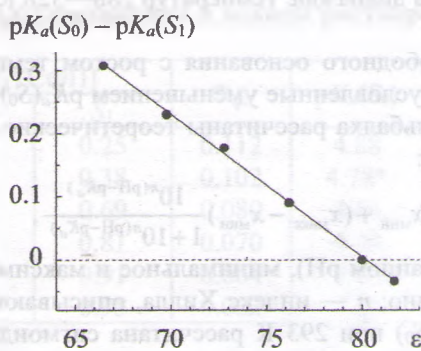


Рис. 5. Зависимость $(pK_a(S_0) - pK_a(S_1))$ от диэлектрической проницаемости водного раствора

На рис. 5 показана зависимость разности $pK_a(S_0) - pK_a(S_1)$ от диэлектрической проницаемости ϵ водного раствора. Она описывается линейной функцией диэлектрической проницаемости ϵ . Очевидно, что как для основного S_0 -, так и для нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояний усиление сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла при увеличении диэлектрической проницаемости воды препятствует диссоциации протонов и стабилизирует дважды протонированную форму $H_4TCФП^{2+}$. Уменьшение диэлектрической проницаемости воды с ростом температуры приводит к “разрыхлению” сольватной оболочки, которое способствует диссоциации протонов и стабилизирует свободное основание $H_2TCФП$. Проводя аналогию рассматриваемых явлений с термохромизмом

свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов в этанольных растворах [17], отметим, что в этих случаях рассматриваются различные кислотно-основные равновесия. В случае термохромизма растворов корролов рассматривалось равновесие между свободным основанием и его монодепротонированной формой, причем с ростом температуры один протон диссоциировал от свободного основания. В настоящей работе рассматривается равновесие между свободным основанием и его дважды протонированной формой, а с ростом температуры два протона диссоциируют от дважды протонированной формы и образуется свободное основание. Общим для двух случаев является то, что рост температуры стабилизирует ту из двух находящихся в равновесии форм, в которой ядро тетрапиррольного макроцикла содержит меньше протонов.

Различный наклон зависимостей $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ от диэлектрической проницаемости раствора приводит к их пересечению при $\epsilon = 80$ (при 293 К). Это означает, что при $T > 293$ К основность нижнего возбужденного S_1 -состояния ниже, чем основного S_0 -состояния ($pK_a(S_1) - pK_a(S_0) < 0$), и, напротив, если $T < 293$ К, то основность S_1 -состояния выше, чем S_0 -состояния ($pK_a(S_1) - pK_a(S_0) > 0$). Спектрально-люминесцентные характеристики не обнаруживают заметного изменения стоковского сдвига $\Delta\lambda_{st}$ от температуры (рис. 2 и 3), поэтому нет оснований предполагать, что такие изменения $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ обусловлены различием в величине (либо характере) конформационной релаксации в возбужденном S_1 -состоянии. Скорее всего, они обусловлены зависимостью от температуры межмолекулярных взаимодействий порфиринового макроцикла и молекул воды в сольватной оболочке порфина. Для проверки этого предположения определены термодинамические характеристики процесса депротонирования в S_0 - и S_1 -состояниях с помощью уравнения Вант-Гоффа. Анализ полученных зависимостей (рис. 6) показывает, что в исследуемом температурном диапазоне они не линеаризуются, а имеют вид выпуклых кривых по отношению к оси абсцисс. Такой вид зависимости Вант-Гоффа часто встречается для ферментативных реакций и обусловлен наличием двух конкурирующих форм фермента (активных центров), каждая из которых доминирует в своем температурном интервале, а выпуклость зависимости показывает, что энергия активации процесса E_a уменьшается при возрастании температуры [28]. Очевидно, что при высоких (313—333 К) и низких (<293 К) температурах факторы, влияющие на равновесие между свободным основанием H_2TSP и дважды протонированной формой H_4TSP^{2+} , различаются. Действительно, в этих температурных диапазонах зависимости Вант-Гоффа могут быть удовлетворительно описаны линейной функцией. Соответственно определены энергии активации E_a реакции депротонирования (табл. 2).

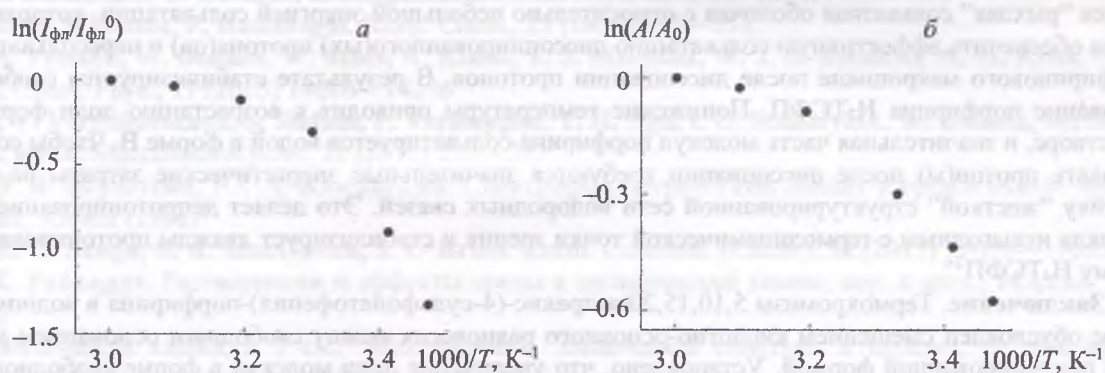


Рис. 6. Зависимость Вант-Гоффа для относительной концентрации молекул свободного основания H_2TSP в диапазоне температур 288—333 К: а — в основном S_0 -состоянии (доля молекул $[H_2TSP]$ рассчитана по отношению поглощения при 414 и 434 нм); б — в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии (доля молекул $[H_2TSP]$ рассчитана по уравнению (1))

Из табл. 2 видно, что при более низких температурах высота активационного барьера существенно превышает kT и, соответственно, равновесие смещено в направлении стабилизации дважды протонированной формы. При этом активационный барьер значительно увеличивается в нижнем возбужденном S_1 -состоянии, что еще больше смещает равновесие в сторону образования формы H_4TSP^{2+} . Такие изменения E_a объясняют большее увеличение $pK_a(S_1)$ по сравнению с $pK_a(S_0)$ при низких температурах. При повышении температуры энергия активации E_a уменьшается в 4 и 17 раз в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях. В результате в S_1 -состоянии

высота активационного барьера становится сравнимой с kT . При таких энергиях активации кислотно-основное равновесие смещается в сторону стабилизации свободного основания H_2TSP , что отражается в уменьшении $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$, причем $pK_a(S_1) < pK_a(S_0)$.

Таблица 2. Энергия активации E_a депротонирования макроцикла порфирина в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях в водном растворе при различных температурах

T, K	$E_a, \text{см}^{-1}$ (кДж/моль)	
	S_0	S_1
313—333	420±100 (5.0)	280±100 (3.4)
<293	1700±200 (20.3)	4700±200 (56.2)

Макроскопические (объемные) характеристики воды в исследуемом температурном диапазоне изменяются монотонно и не могут объяснить резкие различия в кислотно-основном равновесии порфирина в водном растворе при относительно небольших изменениях его температуры. Причина заключается в специфических межмолекулярных взаимодействиях в сольватной оболочке растворенной молекулы. Известно, что в воде формируется разветвленная сеть водородных связей, структура которой в исследуемом температурном диапазоне описывается сосуществованием двух форм воды — А и В [29]. Форма А характеризуется разупорядоченными водородными связями и доминирует при высоких температурах: при 333 К доля молекул воды в форме А $f_A = 0.72$. Понижение температуры приводит к уменьшению доли f_A молекул воды в форме А за счет увеличения доли f_B молекул воды в форме В, которая характеризуется структурированной сетью водородных связей тетраэдрического вида: в диапазоне 273—293 К соотношение долей двух форм ~ 1 (при 293 К $f_A/f_B = 0.53/0.47$, при 273 К $f_A/f_B = 0.47/0.53$ [29]). Энтальпия активации структурного перехода между двумя формами воды 12.5 кДж/моль (1060 см^{-1}) [29] соответствует энтальпии разрыва водородных связей в воде [30]. Изменения кислотно-основных свойств в S_0 - и S_1 -состояниях молекулы H_2TSP в зависимости от температуры отражают формирование различных по строению (и, как следствие, по свойствам, что проявляется в различных энергиях активации E_a депротонирования ядра макроцикла) сольватных оболочек молекулы порфирина. При более высоких температурах, когда в воде доминирует форма А, формируется “рыхлая” сольватная оболочка с относительно небольшой энергией сольватации, которая способна обеспечить эффективную сольватацию диссоциированного(ых) протона(ов) и пересольватацию порфиринового макроцикла после диссоциации протонов. В результате стабилизируется свободное основание порфирина H_2TSP . Понижение температуры приводит к возрастанию доли формы В в растворе, и значительная часть молекул порфирина сольватируется водой в форме В. Чтобы сольватировать протон(ы) после диссоциации требуются значительные энергетические затраты на перестройку “жесткой” структурированной сети водородных связей. Это делает депротонирование макроцикла невыгодным с термодинамической точки зрения и стабилизирует дважды протонированную форму H_4TSP^{2+} .

Заключение. Термохромизм 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфонатофенил)-порфирина в водном растворе обусловлен смещением кислотно-основного равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой. Установлено, что увеличение доли молекул в форме свободного основания при повышении температуры раствора обусловлено результатом одновременного протекания универсальных взаимодействий, вызванных уменьшением полярности микроокружения молекулы порфирина при повышении температуры, и процессов специфической сольватации, вызванных существованием двух форм воды, которые по-разному сольватируют молекулы в растворе. Энергия активации E_a депротонирования макроцикла порфирина при понижении температуры, когда значительная часть молекул порфирина сольватируется водой в форме В, значительно больше, чем при высокой температуре, когда молекулы порфирина преимущественно сольватируются водой в форме А. При этом характер изменения $pK_a(S_1)$ нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния по отношению к $pK_a(S_0)$ основного S_0 -состояния определяется различными соотношениями энергий активации E_a : при температурах <293 К энергия активации больше в S_1 -состоянии, а при более высоких температурах больше энергия активации в основном S_0 -состоянии.

- [1] Н. Н. Крук, А. С. Старухин. Журн. прикл. спектр., 74 (2007) 460—464 [N. N. Kruk, A. S. Starukhin. J. Appl. Spectr., 74 (2007) 508—513]
- [2] M. M. Kruk, A. S. Starukhin, R. Czerwieniec. J. Porph. Phthal., 12 (2008) 1201—1210
- [3] Н. Н. Крук, А. С. Старухин. Опт. и спектр., 111 (2011) 756—763
- [4] D. J. Quimby, F. R. Longo. J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 5111—5117
- [5] J. M. Lupton. Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 2478—2480
- [6] F. J. Vergeldt, R. V. M. Koehorst, A. Van Hoek, T. Schaafsma. J. Phys. Chem., 99 (1995) 4397—4405
- [7] Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., 73 (2006) 613—619 [N. N. Kruk. J. Appl. Spectr., 73 (2006) 686—693]
- [8] R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith. Tetrahedron Lett., 15 (1974) 1483—1486
- [9] A. Sarai. J. Chem. Phys., 76 (1982) 5554—5562
- [10] E. I. Zenkevich, A. M. Shulga, I. V. Filatov, A. V. Chernook, G. P. Gurinovich. Chem. Phys. Lett., 120 (1985) 63—68
- [11] M. M. Kruk, T. H. Ngo, P. Verstappen, A. S. Starukhin, J. Hofkens, W. Dehaen, W. Maes. J. Phys. Chem. A, 116 (2012) 10695—10703
- [12] Ю. Х. Аджиб, Т. Б. Карлович, Л. Л. Гладков, В. Маес, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., 86 (2019) 345—351 [Y. H. Ajeeb, T. B. Karlovich, L. L. Gladkov, W. Maes, M. M. Kruk. J. Appl. Spectr., 86 (2019) 389—395]
- [13] F. V. A. Camargo, H. L. Anderson, S. R. Meech, I. A. Heisler. J. Phys. Chem. B, 119 (2015) 14660—14667
- [14] A. Višniakauskas, D. Din, M. Qourashi, I. Boczarov, M. Balaz, H. L. Anderson, M. K. Kuimova. Chem. Eur. J., 23 (2017) 11001—11010
- [15] K. Tsukahara, M. Tsunumori, Y. Yamamoto. Inorg. Chim. Acta, 118 (1986) L21—L22
- [16] Y. Mori, M. Sasaki, C. Daian, S. Yamada, K. Maeda. Bull. Chem. Soc. Jpn., 65 (1992) 3358—3361
- [17] Ю. Х. Аджиб, А. А. Минченя, П. Г. Климович, В. Маес, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., 86 (2019) 697—704 [Y. H. Ajeeb, A. A. Minchenya, P. G. Klimovich, W. Maes, M. M. Kruk. J. Appl. Spectr., 86 (2019) 788—794]
- [18] Th. Gensch, C. Viappiani, S. Braslavsky. J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 10573—10582
- [19] G. Akerlöf. J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 4125—4139
- [20] A. Cattencio, Y. Dariuch, C. Magallanes. Chem. Phys. Lett., 367 (2003) 669—671
- [21] G. M. Williams, P. Hambright. Inorg. Chem., 19 (1980) 562—578
- [22] M. Presselt, W. Dehaen, W. Maes, A. Klamt, T. J. Martinez, W. J. D. Beenken, M. M. Kruk. Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 14096—14106
- [23] I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. Macroheterocycles, 10 (2017) 257—267
- [24] И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский. Спектрофотометрический анализ в органической химии, Москва, Химия (1986)
- [25] M. O. Senge, S. A. MacGovan, J. O'Brien. Chem. Commun. (Camb.), 51 (2015) 17031—17063
- [26] К. Райхардт. Растворители и эффекты среды в органической химии, пер. с англ., Москва, Мир (1991)
- [27] Физическая химия, в 2 кн., Электрохимия. Химическая кинетика и катализ, уч. для вузов, под ред. К. С. Краснова, Москва, Высш. школа (2001)
- [28] М. В. Волькенштейн. Биофизика, Москва, Наука (1988)
- [29] H. Hamaguchi. Bull. Chem. Soc. Jpn., 21 (2018) 991—997
- [30] D. M. Carey, G. M. Korenowski. J. Chem. Phys., 108 (1998) 2669—2676